

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-094368

(43)Date of publication of application : 07.04.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/028  
H01G 9/00  
// C08G 61/12

(21)Application number : 05-301512

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 01.12.1993

(72)Inventor : FUKAMI TAKASHI  
NISHIYAMA TOSHIHIKO  
KOBAYASHI ATSUSHI  
ARAI TOMOJI  
SAKATA KOJI

(30)Priority

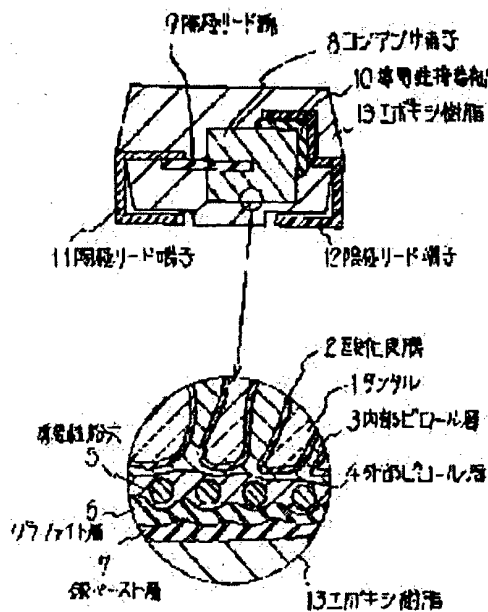
Priority number : 05184284 Priority date : 27.07.1993 Priority country : JP

## (54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce  $\tan \delta$  and ESR in a solid electrolytic capacitor which employs a conductive high molecular compound as the solid electrolyte.

CONSTITUTION: Power is mixed into conductive high molecular compound, and the surface of solid electrolyte is turned rugged to be enlarged in surface area, whereby solid electrolyte and a graphite layer (cathode conductor layer) 6 are enhanced in mechanical adhesive power. Solid electrolyte is of laminated structure composed of an inner conductive polypyrrole layer 3 and an outer conductive polypyrrole layer 4 in contact with a graphite layer 6, and powder 5 is mixed into the outer conductive polypyrrole layer 4. Powder 5 is mixed with at least either an oxidizing agent solution or a pyrrole monomer solution at the formation of the outer conductive polypyrrole layer 4, whereby the outer conductive polypyrrole layer 4 is formed containing the power 5. Or, Powder 5 is spread over the inner conductive polypyrrole layer 3 before the outer conductive polypyrrole layer 4 is formed, and then the outer conductive polypyrrole layer 4 is formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2765462

[Date of registration] 03.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-94368

(43)公開日 平成7年(1995)4月7日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 G 9/028

9/00

// C 0 8 G 61/12

N L J

7354-5E

H 0 1 G 9/ 02

3 3 1 F

7354-5E

3 3 1 H

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-301512

(22)出願日 平成5年(1993)12月1日

(31)優先権主張番号 特願平5-184284

(32)優先日 平5(1993)7月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 深海 隆

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 小林 淳

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

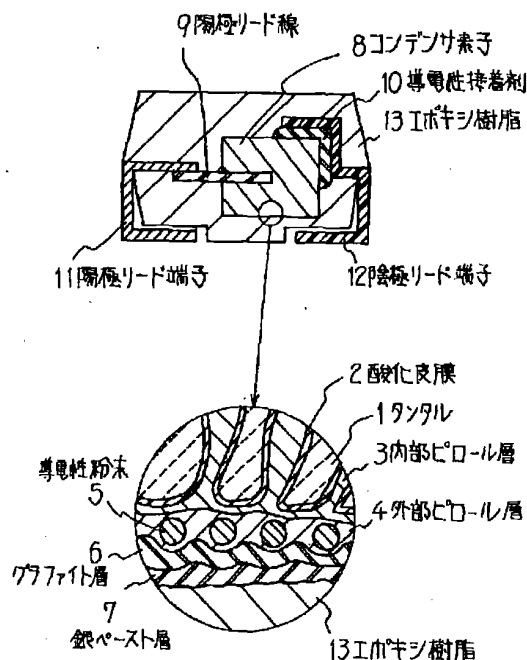
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサにおいて、 $\tan \delta$ およびESRを小さくする。

【構成】導電性高分子化合物に粉末を混在させ、固体電解質表面に凹凸を設けその表面積を増大させて、固体電解質とグラファイト層（陰極導体層）6との機械的密着力を向上させる。固体電解質を、内部導電性ポリピロール層3と、グラファイト層6に接する外部導電性ポリピロール層4との積層構造とし、外部導電性ポリピロール4に粉末5を混在させる。粉末5を、外部導電性ポリピロール4形成時の酸化剤溶液およびピロールモノマー溶液の少なくとも一方に含ませることによって、外部導電性ポリピロール層4形成と同時に粉末5をその中に混在させる。又、外部導電性ポリピロール層4形成前に別個に内部導電性ポリピロール層3上に粉末5を配設した後、外部導電性ポリピロール層4を形成しても良い。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弁作用金属上にその金属の酸化皮膜を形成して誘電体とし、前記酸化皮膜上に固体電解質としての導電性高分子化合物および陰極導体層をこの順に順次形成してなる固体電解コンデンサにおいて、前記導電性高分子化合物表面に、前記陰極導体層との密着力強化用の凹凸を設けたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 請求項1記載の固体電解コンデンサにおいて、前記導電性高分子化合物表面の凹凸が、その導電性高分子化合物に混在させた粉末によるものであることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項3】 請求項2記載の固体電解コンデンサにおいて、前記粉末が導電性を有する物であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項4】 請求項3記載の固体電解コンデンサにおいて、前記導電性粉末が、その頭頂部が隠れるように、前記導電性高分子化合物内に埋め込まれていることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項5】 請求項4記載の固体電解コンデンサにおいて、前記固体電解質が、前記酸化皮膜の上に化学酸化重合により形成した第1の導電性高分子化合物層と、前記第1の導電性高分子化合物層上に散在または層上となるように配設した前記導電性粉末と、前記導電性粉末を少なくとも覆う第2の導電性高分子化合物層とからなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項6】 請求項4記載の固体電解コンデンサにおいて、前記固体電解質が前記酸化皮膜の上に化学酸化重合により形成した第1の導電性高分子化合物層と、内部に前記導電性粉末を含む第2の導電性高分子化合物層とからなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項7】 請求項5に記載の固体電解コンデンサを製造する方法であって、弁作用金属上に前記酸化皮膜を形成する工程と、前記酸化皮膜上に前記導電性高分子化合物を形成する工程と、前記導電性高分子化合物上に前記陰極導体層を形成する工程とを含む固体電解コンデンサの製造方法において、前記導電性高分子化合物形成工程が、

前記酸化皮膜上に化学酸化重合により第1の導電性高分子化合物層を形成する工程と、

前記第1の導電性高分子化合物層上に前記導電性粉末を配設する工程と、

前記導電性粉末を少なくとも覆う第2の導電性高分子化合物層を形成する工程とを含んでいることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

2

【請求項8】 請求項7記載の固体電解コンデンサの製造方法において、

前記第1の導電性高分子化合物層形成の工程を経た前記弁作用金属を、前記導電性粉末が浮遊する流動浸漬層中に保持することにより、前記導電性粉末を前記第1の導電性高分子化合物層上に配設することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項9】 請求項6に記載の固体電解コンデンサを製造する方法であって、弁作用金属上に前記酸化皮膜を形成する工程と、前記酸化皮膜上に前記導電性高分子化合物を形成する工程と、前記導電性高分子化合物上に前記陰極導体層を形成する工程とを含む固体電解コンデンサの製造方法において、前記導電性高分子化合物形成工程が、

前記酸化皮膜上に化学酸化重合により第1の導電性高分子化合物層を形成する工程と、

前記導電性粉末をモノマー溶液側および酸化剤溶液側の少なくとも一方の側に混合させた溶液を用いた化学酸化重合により、前記導電性粉末を含ませた第2の導電性高分子化合物層を形成する工程とを含んでいることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項10】 請求項6に記載の固体電解コンデンサを製造する方法であって、弁作用金属上に前記酸化皮膜を形成する工程と、前記酸化皮膜上に前記導電性高分子化合物を形成する工程と、前記導電性高分子化合物上に前記陰極導体層を形成する工程とを含む固体電解コンデンサの製造方法において、前記導電性高分子化合物形成工程が、

前記酸化皮膜上に化学酸化重合により第1の導電性高分子化合物層を形成する工程と、

前記導電性粉末としてドーパントを含有させた導電性高分子化合物の粉末を用い、この導電性高分子化合物粉末を混合させた電解液を用いた電解酸化重合により、前記導電性粉末を含ませた第2の導電性高分子化合物層を形成する工程とを含んでいることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項11】 前記導電性粉末が、グラファイト粉末、導電性高分子化合物粉末、金属粉末および表面を導電性物質で被覆した絶縁物粉末の少なくとも一種以上を粉末とからなることを特徴とする、請求項5若しくは請求項6記載の固体電解コンデンサ又は請求項7若しくは請求項9記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項12】 前記金属粉末が、アルミニウム、ニッケル、パラジウム、金、銀、銅およびこれら金属の合金粉末のいずれかであることを特徴とする請求項11記載の固体電解コンデンサ又はその製造方法。

【請求項13】 前記第1の導電性高分子化合物層および前記第2の導電性高分子化合物層が、ピロール、アニリン、チオフェン及びフランなどのような環状有機化合物のモノマー又はその誘導体の重合体であることを特徴

とする、請求項10記載の固体電解コンデンサの製造方法又は請求項12記載の固体電解コンデンサ若しくはその製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解コンデンサおよびその製造方法に関し、特に、導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解コンデンサは、通常、タンタルやアルミニウムなどのような皮膜形成性并作用金属を、例えば金属微粉末の焼結あるいは圧延箔のエッチングなどによって拡面化して得た成形体を対向電極の一方（陽極）とし、その陽極体上に、例えば電気化学的陽極酸化などにより形成した并作用金属の酸化皮膜（ $Ta_2O_5$ 、或いは $Al_2O_3$ ）を誘電体とする。この誘電体酸化皮膜上に導電層を形成しこれを対向電極のもう一方（陰極）とするのであるが、この場合、陰極導体層と誘電体酸化皮膜との間に固体電解質を介在させ、陰極の一部とする。

【0003】上記の固体電解質としては、従来、二酸化マンガンや、二酸化鉛（ $PbO_2$ ）（例えば、特開昭3-163814号公報参照）等の金属酸化物層や、或いは、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン錯塩（TCNQ錯塩）（例えば、特開昭58-79255号公報参照）などが用いられている。

【0004】ここで、上記の固体電解質としては、拡面化成形体表面の誘電体全面と陰極導体層との間を電氣的に接続する機能を有し、かつ誘電体酸化皮膜内部の欠陥に起因する電氣的短絡を修復する機能を有することが望ましい。その結果、導電率は高いが誘電体修復機能がない金属は固体電解質として使用できず、短絡電流による熱などによって絶縁体に転移する二酸化マンガンが用いられてきた。しかしながら、二酸化マンガン等の金属酸化物を固体電解質とするコンデンサでは、その金属酸化物の導電率が十分低くないため高周波領域でのインピーダンスが大きい。また、TCNQ錯塩を固体電解質とするコンデンサは、TCNQ錯塩が熱分解し易いため耐熱性に劣っている。

【0005】最近、高分子化合物の分野において新規材料の開発が進み、その結果、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどのような共役系を有する高分子化合物に電子供与性や電子吸引性化合物（ドーパント）をドーピングすることにより、導電性を発現する導電性高分子化合物が開発されている。そして、ポリピロールが高い導電率を有し経時的安定性も良好であることから、例えば特開昭63-158829号公報などで報告されているように、このポリピロールを陰極用の固体電解質材料とする固体電解コンデンサが開発されている。

【0006】また、例えば特開平3-18009号公報には、図5に示すように、誘電体酸化皮膜2の表面にポリピロールの化学酸化重合導電性高分子化合物層4を形成し、更にグラファイト層6、銀ペースト7を順次形成する製造方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような導電性高分子化合物を固体電解質として用いたコンデンサの場合には、導電性高分子化合物が薄膜で形成されるのでその表面が平滑になる。そのため、導電性高分子化合物層4とグラファイト層6との密着性が悪く、高周波領域での等価直列抵抗（ESR）あるいは損失角の正接（ $\tan \delta$ ）が大きいなどの問題点があった。

【0008】本発明の目的は、このような問題を解決し、固体電解質としての導電性高分子化合物と例えばグラファイト層などの陰極導体層との密着をよくなり、ESR及び $\tan \delta$ を小さくした固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解コンデンサは、并作用金属上にその金属の酸化皮膜を形成して誘電体とし、前記酸化皮膜上に固体電解質としての導電性高分子化合物および陰極導体層をこの順に順次形成してなる固体電解コンデンサにおいて、前記導電性高分子化合物表面に、前記陰極導体層との密着強化用の凹凸を設けたことを特徴とする固体電解コンデンサである。

【0010】このような固体電解コンデンサは、并作用金属上に前記酸化皮膜を形成する工程と、前記酸化皮膜上に前記導電性高分子化合物を形成する工程と、前記導電性高分子化合物上に前記陰極導体層を形成する工程とを含む固体電解コンデンサの製造方法において、前記導電性高分子化合物形成工程が、前記酸化皮膜上に化学酸化重合により第1の導電性高分子化合物層を形成する工程と、前記第1の導電性高分子化合物層上に導電性粉末を配設する工程と、前記導電性粉末を少くとも覆う第2の導電性高分子化合物層を形成する工程とを含んでいることを特徴とする製造方法によって製造される。

【0011】又、上記の固体電解コンデンサは、前記導電性高分子化合物形成工程が、前記酸化皮膜上に化学酸化重合により第1の導電性高分子化合物層を形成する工程と、導電性粉末をモノマー溶液側および酸化剤溶液側の少なくとも一方の側に混合させた溶液を用いた化学酸化重合により、又は、電解酸化重合により、前記導電性粉末を含ませた第2の導電性高分子化合物層を形成する工程とを含んでいることを特徴とする製造方法によっても製造される。

【0012】

【作用】本発明者らは、上記の課題を解決するために種々の検討を行った。その結果、固体電解質としての導電性高分子化合物表面に特定の構造を備えた、高周波領域

における低インピーダンス性に優れた固体電解コンデンサとその製造方法とを發明するに至った。すなわち、導電性高分子化合物（固体電解質）表面に、陰極導体層との密着力強化用の凹凸を設けたことを特徴とする固体電解コンデンサと、その構造を実現するための製造方法とである。

【0013】上記の凹凸により、導電性高分子化合物とその上の陰極導体層との接触面積が増大するので、本發明の固体電解コンデンサでは、導電性高分子化合物と陰極導体層との間の密着力が向上し両者の間の接触抵抗が減少する。

【0014】ここで、後述する実施例は全て陰極導体層がグラファイト層と銀ペースト層とからなる積層構造のものであるが、上述したように、本發明における導電性高分子化合物と陰極導体層との密着力向上、接触抵抗減少はそれらの間の接触面積の増大によるものであるもので、本發明において陰極導体層は実施例のものに限られない。例えば、銀ペースト層を単独で用いた陰極導体層のように、導電性高分子化合物と直接接する材料がグラファイト層でなくても良いし、構造も積層構造でなくても構わない。

【0015】上記導電性高分子化合物表面の凹凸は、その導電性高分子化合物中に粉末を混在させることによって得られる。固体電解質として備えるべき導電性は導電性高分子化合物によって得ているので、凹凸形成用粉末としては、絶縁性のものであっても或いは導電性のものであってもいずれでも良い。但し、本發明の目的が高周波領域でのESRを減少させ $\tan \delta$ を小さくすること、すなわち陰・陽両電極間の抵抗値に関するものであることを考慮すると、固体電解質そのものの抵抗率も低いことが望ましいので、この観点から、粉末は導電性のものであることがより好ましい。又、凹凸形成用粉末は、導電性高分子化合物上に形成されたもの、或いはその一部が導電性高分子化合物から露出するように埋め込まれたものであっても良いが、本發明者らの検討によれば、粉末全体を導電性高分子化合物中に埋め込んだ構造の方が、上記密着力、接触抵抗に関してより良好な結果が得られた。

【0016】本發明において、固体電解質としての導電性高分子化合物は後述するように、誘電体酸化皮膜に直接接する第1の導電性高分子化合物層と、陰極導体層に直接接する第2の導電性高分子化合物層とからなる積層構造をとる。ここで、導電性高分子化合物は、通常、化学酸化重合または電解酸化重合により得られるが、本發明においては、少なくとも第1の導電性高分子化合物層は化学酸化重合により得ることがより好ましい。電解酸化重合により誘電体酸化皮膜上に導電性高分子化合物層を直接形成しようとする、誘電体酸化皮膜が絶縁物であることから、電解酸化重合に必要な電流供給用の電極を何等かの方法で別途設けなければならず、製造工程が

複雑になるからである。

【0017】本發明において、第1の導電性高分子化合物層としては、ルイス酸化合物を用いて、例えばピロール、アニリン、チオフェン及びフランなどの環状有機化合物モノマー又はその誘導体を化学酸化重合することによって得られる、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン若しくはポリフラン又はその誘導体を用いることができる。第2の導電性高分子化合物層には、第1の導電性高分子化合物層と同様の化学酸化重合により得られるもの又は、電解酸化重合によるものを用いることができる。電解酸化重合により第2の導電性高分子化合物層を形成する場合には、既に形成済みの第1の導電性高分子化合物層を電解電流供給用の電極として用いることができるので、製造工程に新たに工程を付け加える必要は何等ない。尚、第1の導電性高分子化合物層と第2の導電性高分子化合物層とは、必ずしも同一の物質でなくても構わない。

【0018】本發明においてピロール誘導体とは、例えば、ピピロールなどのようなピロール多核体、3-プロモピロールなどのようなピロールのハロゲン置換体あるいは3-ヘキシルピロールなどのようなアルキル置換体等が挙げられるが、これに限定されるものではない。又、ルイス酸化合物は特に限定されないが、生成する導電性高分子化合物の均一性などの面から、カチオンが $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Mn}^{7+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 等の高酸化数の遷移金属イオンであり、アニオンがアルキルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、アルキルナフタレンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸イオン、スルホコハク酸イオン及びN-アシルスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン、アルキル硫酸イオン、ポリエチレンオキサイドアルキルエーテル硫酸イオン及びポリエチレンオキサイドアルキルフェノールエーテル硫酸イオン等の有機硫酸イオンである塩が好ましい。本發明においては、上記のルイス酸とピロール、アニリン、チオフェン或いはフラン等の環状有機化合物モノマー（又は誘導体）をそのまま、或いは適当な溶媒に溶解させて、皮膜形成性并作用金属の成形体に接触させる。ルイス酸と上記環状有機化合物モノマー（又は誘導体）とを接触させる順序は特に限定されない。誘電体酸化皮膜形成済みの并作用金属成形体にルイス酸溶液を塗布し乾燥させた後に、上記の環状有機化合物モノマー（又は誘導体）に接触させたり、これら酸化剤溶液とモノマー（又は誘導体）溶液とを同時に吹き付けたりすることもできる。上記モノマー（又は誘導体）は、ルイス酸と接触後ただちに重合するが、重合温度、時間等は特に限定されない。

【0019】本發明における酸化皮膜形成性金属は、例えば、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、亜鉛、ビスマス、ケイ素およびハフニウム等の并作用を有する金属であり、それらの微粉末焼結体、

7

圧延箔およびそのエッチング物等の成形体を用いることができる。本発明において、上記の皮膜形成性并作用金属に誘電体酸化皮膜を形成する方法は特に限定されず、従来公知の電気化学的陽極酸化法などを用いることができる。

【0020】本発明においては、固体電解質として形成した導電性高分子化合物を、必要に応じて適当な溶剤で洗浄、乾燥した後、その上に陰極導体層を設け、更にこれに外部陰極リード端子を接続させて固体電解コンデンサに組み上げる。陰極導体層としては、実施例でも用い

10 ているように、グラファイト層と銀ペースト層との積層構造が良く用いられるが、前述したように特にこの構造に限定されるものではない。又、陰極導体層と外部陰極リード端子との接続は、通常、例えば銀ペーストのような導電性接着剤を用いて行なわれるが、導電性カーボンペーストなどでも良い。

【0021】これまで述べた、凹凸形成用粉末が導電性高分子化合物中に埋め込まれた固体電解コンデンサは、下記の二つの構造のいずれかを備えている。すなわち、その第一は、誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合により形成した第1の導電性高分子化合物層と、この第1の導電性高分子化合物層上に散在し又は層状となるように配設した導電性粉末と、この導電性粉末を少なくとも覆う第2の導電性高分子化合物層とからなる固体電解コンデンサである。この第一のコンデンサでは、第1の導電性高分子化合物層とその上の凹凸形成用粉末とが接触している点に特徴がある。第2の導電性高分子化合物層はこの粉末を覆うと共に、この粉末が散在状態であって第1の導電性高分子化合物層が粉末に覆い尽されていないときは、その第1の導電性高分子化合物層の露出部をも覆う。

【0022】この第一の構造のコンデンサを製造するに際して、第1の導電性高分子化合物層上に凹凸形成用粉末を散在させ又は層上に配設する方法としては、第1の導電性高分子化合物層の形成までが完了した并作用金属成形体を、粉末を浮遊させた流動浸漬槽中に保持する方法が簡便である。

【0023】第二の固体電解コンデンサは、酸化皮膜の上に化学酸化重合により形成した第1の導電性高分子化合物層と、内部に導電性粉末を含む第2の導電性高分子化合物層とを含むことを特徴とするコンデンサである。この第二の構造のコンデンサでは、第1の導電性高分子化合物層に直接接触する凹凸形成用粉末は少なく、極論すれば、全てが第2の導電性高分子化合物層中に浮遊状態で散在する。

【0024】この構造のコンデンサは、誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合により第1の導電性高分子化合物層を形成する工程と、導電性粉末をモノマー（又は誘電体）溶液側および酸化剤溶液側の少なくとも一方の側に混在させた溶液を用いた化学酸化重合により、導電性粉末を

8

含ませた第2の導電性高分子化合物層を形成する工程とを含む製造方法により製造される。第2の導電性高分子化合物層を形成するに際して、粉末をルイス酸側および環状有機化合物モノマー（又は誘導体）側のいずれに混合させるかは、特に限定されない。本発明においては、少なくともどちらか一方の溶液に混合されていさえすれば良い。

【0025】この構造の固体電解コンデンサは又、凹凸形成用の粉末が導電性高分子化合物（固体電解質）粉末であるときは、この粉末を含む電解液を用いた電解酸化重合により、第2の導電性高分子化合物層を形成する工程を含む製造方法によっても製造される。（導電性高分子化合物）粉末は、第2の導電性高分子化合物層形成と同時にその中に混在させられる。

【0026】これら二つの製造方法によれば、第2の導電性高分子化合物層形成と同時に、凹凸形成用粉末をその第2の導電性高分子化合物層中に混在させることができるので、製造工程が簡略化される。

【0027】

20 【実施例】次に、本発明の好適な実施例について、図面を参照して説明する。図1は、本発明の実施例1〜7及び9により製造されたタンタル固体電解コンデンサの断面図を模式的に示す断面図である。図2は、本発明の実施例8及び10により製造されたタンタル固体電解コンデンサの模式的断面図である。又、図3は図1に示されるコンデンサの、図4は図2に示されるコンデンサの、製造工程を説明するためのフローチャートである。

【0028】先ず始めに、本発明の固体電解コンデンサの製造工程の概略を、後述する実施例1〜10に用いられた具体的材料名を用いて説明する。図1に示されるタンタル固体電解コンデンサを製造するに当っては、先ず、図3中のステップS1で、陽極となるタンタル（并作用金属）1を陽極酸化して酸化皮膜（誘電体）2を形成する。次にステップS2で、酸化皮膜2表面に、化学酸化重合により内部（導電性）ポリピロール層（第1の導電性高分子化合物層）3を形成する。更にステップS3で、反応液を導電性粉末5を混合した液に変更し、外部（導電性）ポリピロール層（第2の導電性高分子化合物層）4を化学酸化重合により形成する（実施例1〜7）。又は、電解酸化重合により形成する（実施例9）。このことにより、外部ポリピロール層4中に導電性粉末5が混在させられる。続いて、陰極側電極を引き出すために、グラファイト層6、銀ペースト層7を重ねて（陰極導体層形成）、コンデンサ素子8を得る。この後、コンデンサ素子8から予め突出させておいた陽極リード線9に陽極リード端子11を溶接し、陰極側は導電性接着剤を用いて陰極リード端子12と銀ペースト層7とを接着した後、エポキシ樹脂13で封止、外装してタンタル固体電解コンデンサを完成する。

【0029】一方、図2に示されるタンタル固体電解コ

ンデンサを製造するには、先ず、図4中のステップS4で、タンタル1を陽極酸化して酸化皮膜2を形成する。次にステップS5で、酸化皮膜2表面に、化学酸化重合により内部ポリピロール層3を形成する。更にステップS6で、導電性粉末5を内部ポリピロール層3表面に付着させる。その後ステップS7で、電解酸化重合により外部ポリピロール層4を積層させる。続いて、グラファイト層6、銀ペースト層7を重ねてコンデンサ素子を作成する。この後、陽極リード線9と陽極リード端子11とを溶接し、銀ペースト層7と陰極リード端子12とを導電性接着剤10によって接着した後、エポキシ樹脂13で封止、外装して、タンタル固体電解コンデンサを完成する。

【0030】以下に、各実施例をより具体的に説明する。

#### 【0031】実施例1

直径1mm、高さ1mmの円柱状のタンタル焼結体ペレット（空隙率約50%）をリン酸水溶液中で15Vで陽極酸化し、洗浄及び乾燥して、表面が誘電体酸化皮膜2で被覆された焼結体を得た。この焼結体をリン酸水溶液中で測定した静電容量は10.2μFであった。

【0032】次に、この酸化膜形成済み焼結体を20wt.%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩のメタノール溶液に浸漬し25℃で乾燥した後、1mol%のピロール水溶液に浸漬し室温で30分間保持することによって内部導電性ポリピロール層3の重合を行った。続いて、内部導電性ポリピロール層3の表面に外部導電性ポリピロール層4の重合を行った。この外部導電性ポリピロール層4の重合は、内部導電性ポリピロール層3形成済みの焼結体をメタノールで洗浄し乾燥して、20wt.%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩のメタノール溶液に浸漬し25℃で乾燥した後、導電性粉末5として直径2μmのグラファイト粉末を5wt.%混合した1mol%のピロール水溶液中に浸漬して室温で30分間保持することによって行った。さらに、グラファイト層6、銀ペースト層7を形成し、導電性接着剤10を用いて陰極側を陰極リード端子12に接続した。陽極側は、あらかじめコンデンサ素子8から引き出された陽極リード線9を陽極リード端子11に溶接した。さらに、コンデンサ素子8をエポキシ樹脂13等で外装し、電極部を外装部に沿って折り曲げチップタイプとした。

#### 【0033】実施例2

実施例1の外部導電性ポリピロール層4の形成時に用いた、導電性粉末5である直径2μmのグラファイト粉末を、1mol%のピロール水溶液に混合するのではなく、20wt.%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩のメタノール溶液側に混合するように変えただけで、その他は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを得た。

#### 【0034】実施例3

実施例1のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩に代えてパラトルエンスルホン酸第二鉄塩を使う以外は、実施例1と同様の方法で内部導電性ポリピロール層3、外部導電性ポリピロール層4の重合を行った。その後、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを得た。

#### 【0035】実施例4

実施例1の外部導電性ポリピロール層4の形成時に用いた混合液中の導電性粉末を、直径2μmのグラファイト粉末からドーバントを含有する直径5μmの導電性ポリピロール粉末に変更し、溶液を、導電性粉末5wt.%を含む1mol%のピロール水溶液から導電性粉末1wt.%を含む50wt.%のピロール/メタノール溶液に変更しただけで、その他は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを得た。

#### 【0036】実施例5

実施例4の外部導電性ポリピロール層4の形成時に用いた導電性粉末5（ドーバントを含有する導電性ポリピロール粉末）を、50wt.%のピロール/メタノール溶液に混合するのではなく、20wt.%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩のメタノール溶液側に混合することに変えただけで、その他は実施例4と同様にして固体電解コンデンサを得た。

#### 【0037】実施例6

実施例1の導電性粉末5をグラファイト粉末からパラジウム粉末に変更しただけで、その他は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを得た。

#### 【0038】実施例7

実施例1の導電性粉末5をグラファイト粉末から金メッキしたビーズ玉に変更しただけで、その他は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを得た。

#### 【0039】実施例8

直径1mm、高さ1mmの円柱状のタンタル微粉末焼結体ペレット（空隙率約50%）を0.1wt.%硝酸水溶液中で60Vで陽極酸化し洗浄及び乾燥して、表面が誘電体酸化皮膜2で被覆された焼結体を得た。次に、この焼結体を20wt.%ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄塩のメタノール溶液に室温で1分間浸漬し、50wt.%ピロールモノマーのメタノール溶液に室温で1分間浸漬したのち、空气中で10分間保持して化学酸化重合を行った。これら一連の操作である酸化剤の充填、ピロールモノマーとの接触、重合を10回繰り返した。

【0040】つぎに、ドーバントを含有したポリピロール粉末が浮遊する流動浸漬層に1分間保持して、化学酸化重合による内部ポリピロール層3の表面にドーバントを含有したポリピロール粉末を付着させた。

【0041】さらに、電解液としてピロールモノマー0.3mol/l、ドデシルベンゼンスルホン酸0.3mol/lを含むアセトニトリル溶液を用いて1mAの定電流で30分間電解し、ドーバントを含有したポリピロール粉末を介して、化学酸化重合による内部ポリピロ

ール層3上に電解酸化重合による外部ポリピロール層4を形成した。このとき、電解酸化重合による外部ポリピロール層4の表面には、50 $\mu$ m前後の凹凸が形成されていた。この導電性を有するポリピロール層を形成した素子を洗浄、乾燥後、グラファイト層6、銀ペースト層7を順次形成し、その後は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを完成させた。

#### 【0042】実施例9

実施例8と同様にして、化学酸化重合による内部ポリピロール層3まで形成した。次に、ドーパントを含有する導電性ポリピロール粉末を1wt. %混合させた50wt. %ピロールモノマーのメタノール溶液を電解液として、電解酸化重合による外部ポリピロール層4を形成した。以下、実施例8と同様にして、タンタル固体電解コンデンサを得た。

【0043】本実施例では、第2層目の外部ポリピロール層4を電解酸化重合により形成するとき同時に、その内部に凹凸形成用の導電性ポリピロール粉末を混在させることができた。この理由は十分に解明されているわけではないが、凹凸形成用の導電性ポリピロール粉末が、内部ポリピロール層3や外部ポリピロール層4と同様の固体電解質であるからであろうと推察される。

#### 【0044】実施例10

実施例8において、導電性粉末を、ドーパントを含有す

る導電性ポリピロール粉末から直径2 $\mu$ mのグラファイト粉末に変えた以外は実施例8と同様にして、タンタル固体電解コンデンサを完成させた。

#### 【0045】従来例

図5は、従来の製造方法により作成される固体電解コンデンサの断面構造を模式的に示した図である。実施例と同一の焼結体を用いて実施例8と同様な方法で誘電体酸化皮膜2、化学酸化重合による内部ポリピロール膜3を形成した。つぎに、実施例8と同じ電解液を用いて電解酸化重合による外部ポリピロール層4を形成した。さらに、洗浄、乾燥後、グラファイト層6、銀ペースト層7を順次形成し、陰極リード端子12を引き出したのち、エポキシ樹脂13で封止した固体電解コンデンサを完成させた。

【0046】実施例1～7における外部導電性ポリピロール層4の凹凸の程度、完成したコンデンサの120Hzにおけるtan $\delta$ および共振周波数におけるESR、および、実施例8～10、従来例における電解酸化重合ポリピロール層4表面の凹凸の程度、120Hzにおけるtan $\delta$ および共振周波数におけるESRを、静電容量と共に表1に示す。

#### 【0047】

#### 【表1】



	凹凸の程度 ( $\mu\text{m}$ )	静電容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta$ (%)	ESR ( $\Omega$ )
実施例 1	10 前後	9.3	2.20	0.095
実施例 2	10 前後	9.2	2.18	0.091
実施例 3	10 前後	9.3	2.25	0.098
実施例 4	50 前後	9.3	1.96	0.100
実施例 5	50 前後	9.1	2.00	0.099
実施例 6	50 前後	9.4	1.92	0.090
実施例 7	50 前後	9.2	2.03	0.189
実施例 8	50 前後	3.2	1.87	0.115
実施例 9	50 前後	3.3	1.65	0.105
実施例 10	10 前後	3.3	1.88	0.109
従来例	2 前後	3.3	3.51	2.324

【0048】表1から明らかなように、実施例1～10のコンデンサは、従来の方法により製造したコンデンサ（従来例）に比べて、 $\tan \delta$ および共振周波数における等価直列抵抗値が小さい。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、固体電解コンデンサの固体電解質としての導電性高分子化合物中に粉末を混在させることにより、導電性高分子化合物表面に凹凸が形成されたために、固体電解質層とグラファイト層との密着力を強くし、損失角の正接（ $\tan \delta$ ）及び等価直列抵抗を小さくできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1～7及び9により製作された

固体電解コンデンサの模式的断面図である。

【図2】本発明の実施例8及び10により製作された固体電解コンデンサの模式的断面図である。

【図3】図1に示す実施例のコンデンサの製造工程を説明するためのフローチャート図である。

【図4】図2に示す実施例のコンデンサの製造工程を説明するためのフローチャート図である。

【図5】従来の固体電解コンデンサの製造方法により製作された固体電解コンデンサの模式的断面図である。

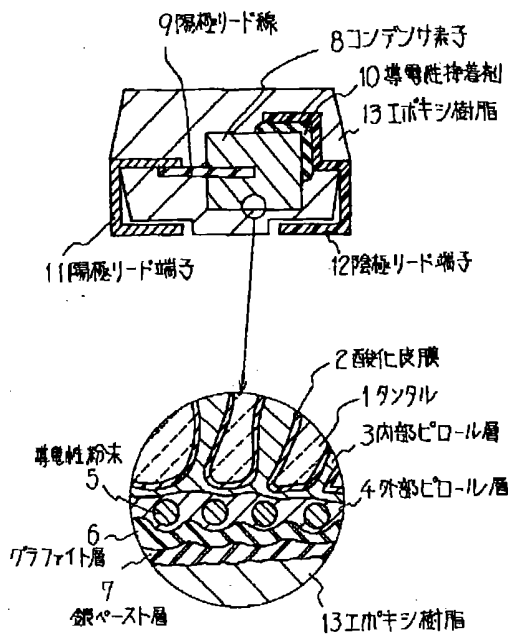
【符号の説明】

- 1 タンタル
- 2 酸化皮膜
- 3 内部ポリピロール層

15

- 4 外部ポリピロール層
- 5 導電性粉末
- 6 グラファイト層
- 7 銀ペースト層
- 8 コンデンサ素子

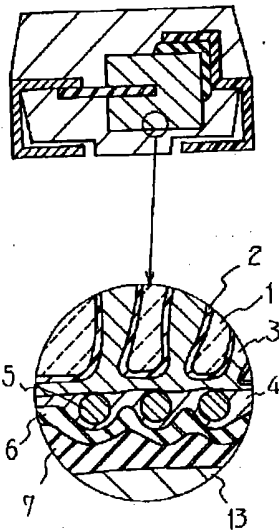
【図1】



16

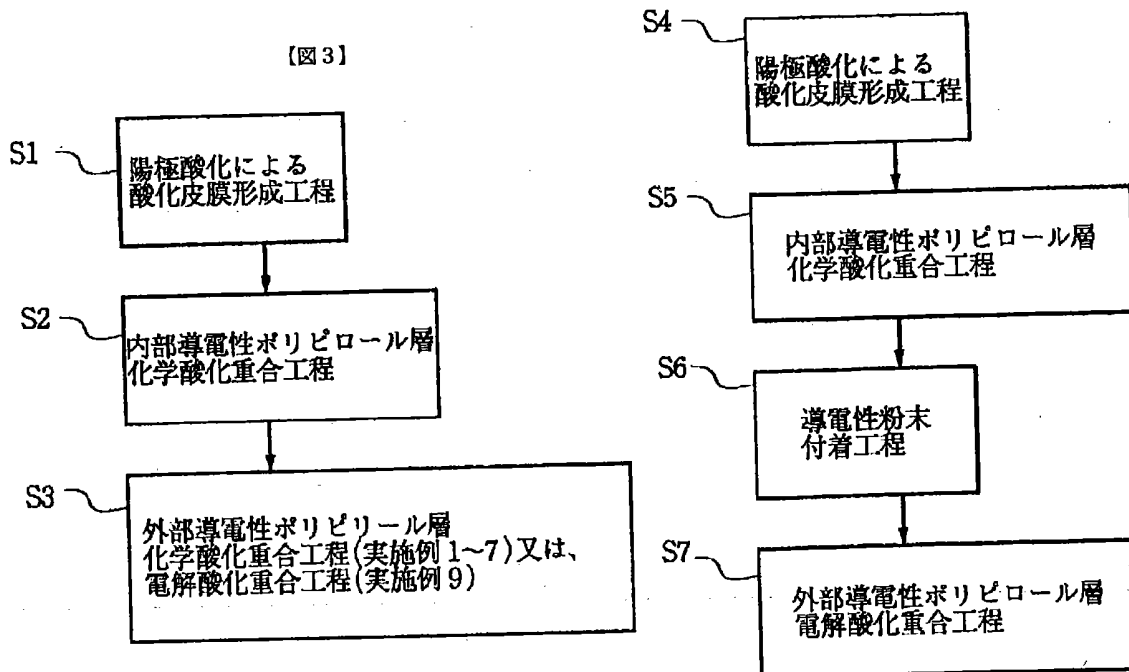
- 9 陽極リード線
- 10 導電性接着剤
- 11 陽極リード端子
- 12 陰極リード端子
- 13 エポキシ樹脂

【図2】

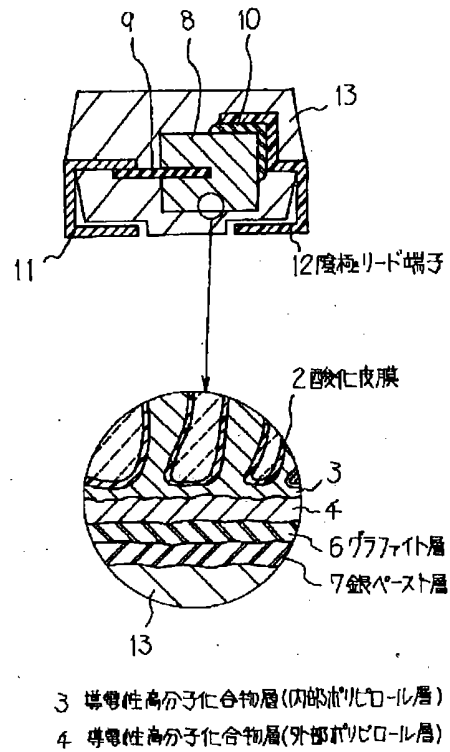


【図4】

【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 0 1 G 9/24

技術表示箇所

C

(72) 発明者 荒井 智次  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 坂田 幸治  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内